



(11) **EP 0 864 316 A1**

11

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
16.09.1998 Bulletin 1998/38

(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/42, A61K 7/06**

(21) Numéro de dépôt: **98400439.0**

(22) Date de dépôt: **23.02.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **10.03.1997 FR 9702800**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Plessix, Hervé**
92340 Bourg La Reine (FR)

• **Mondet, Jean**
93600 Aulnay-Sous-Bols (FR)
• **De Rigal, Jean**
77410 Claye Souilly (FR)

(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent**
L'OREAL
Département Propriété Industrielle
Centre Charles Zviak
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cédex (FR)

(54) **Compositions cosmétiques photoprotectrices contenant un système filtrant les rayons UV, une dispersion de particules de polymère non-filmogène et une phase grasse**

(57) La présente demande concerne une composition cosmétique ou dermatologique, plus particulièrement destinée à la photoprotection des matières kératiniques telles que la peau contre le rayonnement ultraviolet, contenant au moins une phase grasse, une phase aqueuse, un système filtrant les radiations UV hydro-

soluble et des particules de polymère non-filmogène, caractérisée par le fait que ladite phase grasse, ayant un indice de réfraction n_1 et lesdites particules de polymère présentant un indice de réfraction n_2 sont choisies de telle sorte que :

$$|n_2 - n_1| \leq 0,07.$$

EP 0 864 316 A1

EP 0 864 316 A1

Description

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques aqueuses améliorées à usage topique plus particulièrement destinées à la photoprotection des matières kératiniques humaines telles que la peau contre le rayonnement ultraviolet (compositions dénommées ci-après plus simplement compositions anti-solaires) contenant un système filtrant les radiations UV, une dispersion de particules de polymère non-filmogène d'indice de réfraction particulier et une phase grasse d'indice de réfraction particulier ainsi que leurs diverses applications.

Il est connu que le rayonnement lumineux de longueur d'onde 320-400 nm (UVA) permet le brunissement de l'épiderme humain ; ce rayonnement est toutefois susceptible d'induire une altération de celui-ci, notamment dans le cas d'une peau claire ou sensible aux UV, ou d'une peau continuellement exposée. Les UVA provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré.

Il est également connu que le rayonnement lumineux de longueur d'onde 280-320 nm (UVB), provoque des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent provoquer, par l'intermédiaire de l'inflammation, un certain vieillissement cutané. Il est donc nécessaire, afin de conserver une qualité de peau correcte après une exposition à un rayonnement UV de la protéger pendant l'exposition.

De nombreux composés destinés à la photoprotection des matières kératiniques et en particulier de la peau ont été proposés à ce jour. On peut citer, par exemple, des composés aromatiques hydrophiles ou lipophiles susceptibles d'absorber dans un domaine de longueur d'onde compris dans la zone 280-315 nm et/ou dans la zone 315-400 nm. On connaît également des compositions cosmétiques antisolaires comprenant des nanoparticules d'oxydes minéraux susceptibles d'absorber et/ou réfléchir les UV.

L'efficacité d'une composition antisolaires pour la peau se traduit généralement en terme de facteur de protection solaire (SPF) qui est défini par le rapport de la quantité d'énergie nécessaire pour provoquer un début d'érythème sur la peau protégée par l'agent filtrant les radiations UV sur la quantité d'énergie nécessaire pour provoquer un début d'érythème sur la peau non-protégée.

Certaines substances actives ayant des propriétés filtrantes des radiations UV utilisées dans des formulations antisolaires présentent un potentiel de toxicité vis-à-vis de la peau ou des autres matières kératiniques humaines. d'une façon générale, on cherche à diminuer les risques de toxicité en réduisant dans les formulations antisolaires la teneur en filtre UV tout en conservant leur niveau de protection contre les effets des radiations UV.

On a cherché à atteindre cet objectif dans la demande EP-A-681830 en associant à des systèmes organiques filtrant les radiations UV, un mélange de polymères constitué d'un copolymère d'éthylène/acétate de vinyle et d'un polymère acrylique sous forme de particules, de manière à augmenter le facteur de protection solaire (SPF).

On a cherché à atteindre cet objectif dans la demande EP-A-669124 en utilisant dans une formulation antisolaires l'association d'un système organique filtrant les radiations UV et d'un latex constitué de particules creuses de polymère réticulé en dispersion.

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'une formulation aqueuse antisolaires à base de filtres UV hydrosolubles contenant l'association d'une dispersion de particules de polymère non-filmogène d'indice de réfraction particulier et d'une phase grasse d'indice de réfraction particulier présentait un facteur de protection solaire (SPF) sensiblement amélioré par rapport aux formulations solaires de l'art antérieur associant des filtres UV à des particules de polymère.

Les compositions cosmétiques ou dermatologiques selon l'invention contiennent au moins une phase grasse, une phase aqueuse, un système filtrant les radiations UV hydrosoluble et des particules de polymère non-filmogène et sont caractérisées par le fait que ladite phase grasse, ayant un indice de réfraction n_1 et lesdites particules de polymère présentant un indice de réfraction n_2 sont choisies de telle sorte que :

$$|n_2 - n_1| \leq 0,07.$$

Dans la suite de la présente description, on entend par «système filtrant les radiations UV» par un agent filtrant les radiations UV constitué soit d'un composé unique filtrant les radiations UV soit un mélange de plusieurs composés filtrant les radiations UV, par exemple mélange comprenant un filtre UVA et un filtre UVB.

Dans la suite de la présente description, les matières kératiniques sont choisies parmi la peau, le cuir chevelu, les cheveux, les cils, les sourcils ou les ongles.

Dans la suite de la présente description, les indices de réfraction n_1 et n_2 relatifs respectivement aux huiles constituant la phase grasse et aux particules de polymère non-filmogène sont mesurés avec un réfractomètre conventionnel dans lequel la source lumineuse utilisée correspond à la raie du sodium à la température ambiante.

Les compositions de l'invention comprennent au moins un polymère non-filmifiable sous forme de particules en dispersion dans un milieu aqueux et/ou organique. On peut ainsi utiliser en particulier un milieu dispersant hydroalcoolique, alcoolique ou huileux.

EP 0 864 316 A1

Le polymère non-filmogène utilisé doit se présenter sous forme de particules solides en suspension dans le milieu considéré, ce qui exclut l'utilisation de polymères solubles dans ledit milieu.

On peut utiliser tout type de polymère répondant à ces critères. On peut ainsi employer des polymères radicalaires, des polycondensats, des polymères d'origine naturelle éventuellement modifiés. On peut citer, par exemple, les polyesters, les polyesteramides, les alkydes, les polyacryliques, les polyvinyliques, les polyuréthanes, les polystyrènes, les polymères carbohydratés naturels ou modifiés et leurs dérivés, les protéines naturelles ou naturelles modifiées telles que les protéines globulaires naturelles ou naturelles modifiées, seuls ou en mélange.

De façon préférentielle, on utilise des polymères réticulés par exemple à l'aide d'agents réticulants multifonctionnels. Ces polymères présentent l'avantage de rester sous forme de particules non filmifiées et d'être insolubles dans le milieu considéré, quelle que soit la nature chimique du polymère de base. On peut citer par exemple les polyacryliques réticulés par des acrylates ou méthacrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou d'alkylènes ou encore des polycondensats réticulés par des polyisocyanates.

La dispersion contient de préférence de 30 à 60% en poids de matière sèche de polymère.

Les particules de polymère non-filmogène dispersées ont, d'une manière avantageuse, une taille allant de 3 à 700 nm et plus préférentiellement de 10 à 350 nm, ce qui permet d'une part d'éviter la solubilisation des particules dans le milieu et d'autre part d'améliorer la stabilité de la composition dans laquelle les particules ne décanent pas tout en diffusant correctement le rayonnement.

Dans les compositions selon l'invention, le polymère est de préférence présent à raison de 0,5 à 30% en poids en matière sèche et plus particulièrement de 2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

La dispersion de particules de polymère non-filmogène peut être préparée selon les techniques connues dans l'art antérieur. En particulier, on peut citer la polymérisation en émulsion permettant d'obtenir des particules élémentaires de taille variable avec une très faible polydispersité autour de cette taille.

Les compositions conformes à l'invention contiennent des systèmes filtrant les radiations UV hydrosolubles parmi lesquels on peut citer, par exemple, l'acide para-aminobenzoïque et ses sels, l'acide anthranilique et ses sels, l'acide salicylique et ses sels, les dérivés de l'acide cinnamique et ses sels, les dérivés sulfoniques de benz-x-azole (benzothiazoles, benzimidazoles, benzoxazoles) et leurs sels, les dérivés sulfoniques du benzophénone et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzylidène camphre et leurs sels, les dérivés de benzylidène camphre substitués par une amine quaternaire et leurs sels, les dérivés des acides phthalidène-camphosulfoniques et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzotriazole, les nanoparticules d'oxydes minéraux traitées en surface pour être hydrophiles, leurs mélanges.

On peut également utiliser des polymères hydrophiles présentant, en outre et de par leur nature chimique, des propriétés de photoprotection contre le rayonnement UV. On peut citer les polymères comportant des groupements benzylidène camphre et/ou benzotriazole, substitués ou non. Il est toutefois à noter que le SPF de ces polymères n'est pas suffisant pour que l'on puisse les considérer comme des filtres UV.

Le ou les filtres UV hydrophiles sont présents dans les compositions de l'invention à des concentrations variant de préférence de 0,1 à 30% en poids, plus particulièrement de 0,5 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La phase grasse des compositions selon l'invention peut comporter une ou plusieurs huiles choisies de préférence dans le groupe constitué par :

- les huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- les huiles hydrocarbonées comportant des noyaux aromatiques tels que les esters d'acide benzoïque comme les produits commerciaux FINSOLV vendus par la société FINETEX comme ceux définis ci-dessus :

FINSOLV TN : C₁₂-C₁₅ alkylbenzoate
FINSOLV SB : isostéarylbenzoate
FINSOLV BOD : octyl dodecyl benzoate

- les esters polyglycérolisés tels que le polyglycéryl-2-diisostéarate, le polyglycéryl-2-triisostéarate ;
- les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène, le squalane ;
- les huiles d'origine végétale telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de macadamia, l'huile de pépins de raisin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de rosier-muscato, l'huile de trioléine et plus particulièrement les triglycérides dont la teneur en acides gras insaturés est importante ;
- les huiles synthétiques telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines ;
- les huiles fluorées et perfluorées telles que la perfluorodécane, les polyéthers perfluorés comme les produits FOMBLIN HC 04, FOMBLIN HC 25, FOMBLIN HC R vendus par la société MONTEDISON ;
- les esters d'acides gras tels que l'huile de Purcellin, l'octyldodécyl néodécanoate, l'isodécyl isononanoate, l'iso-

EP 0 864 316 A1

- nonyl isononanoate, l'octyl dodécyl néopentanoate, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle ;
- les polyoléfines de poids moléculaires élevés tels que les polybutènes ou les polydécènes.
 - les alcools gras tels que l'octyldodécanol et l'alcool oléique;
 - les silicones volatiles ou non-volatiles, linéaires, ramifiées ou cycliques, organomodifiées ou non telles que le
- 5 produit SILBIONE 70 641 V200 (diphényldiméthicone) vendu par RHONE POULENC ou les produits DC 556 (phényltriméthicone) et SF 558 (méthyl phényl polysiloxane) vendu par DOW CORNING ; les silicones cycliques volatiles ou les polydiméthylsiloxanes linéaires non-volatiles.

De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, d'autres gélifiants et/ou épaississants classiques ; des polymères ; des agents hydratants ; des émoullients ; des actifs hydrophiles ou lipophiles comme des céramides ; des agents anti-radicaux libres ; des agents amincissants ; des bactéricides ; des séquestrants ; des antipelliculaires ; des antioxydants ; des conservateurs ; des agents alcanisants ou acidifiants ; des parfums ; des charges ; des cires minérales, synthétiques, végétales ou animales, des corps gras pâteux ; des solvants organiques ; des adoucissants ; des filtres solaires

10 complémentaires ; des agents anti-mousses ; des conservateurs, des tensioactifs, des charges, des auto-bronzants, des propulseurs ; des colorants, des pigments. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à

20 l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de sérum, de lait, de crèmes plus ou moins onctueuse, de pâte. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme liquide, pâteuse ou solide, par exemple sous forme de gel, d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, de pommade ou sous forme de mousse.

25 Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme produits pour le soin telles que des crèmes ; comme produits de maquillage tels que des fonds de teints, des fards, des rouges à lèvres, des mascaras, des eye-liners ; comme produits capillaires tels que des shampooings, des lotions ou des gels rincés ou non-rincés.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme produits pour la protection des matières kératiniques contre les rayonnement UV et en particulier de la peau.

30 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de protection des matières kératiniques humaines en particulier de la peau contre les rayonnements UV, consistant à appliquer une quantité efficace d'une composition telle que définie ci-dessus sur le support kératinique.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

35 EXEMPLE DE PREPARATION A :

Préparation d'une dispersion de particules de polymère acrylique non-fimifiables

Composition du polymère:

- 40
- méthacrylate de méthyle 91 % en poids
 - acide méthacrylique 5 % en poids
 - diméthacrylate d'éthylène glycol (réticulant) 4 % en poids

45 Mode opératoire :

Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique centrale, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 100 g d'eau permutée, 16 g en matière active d'un tensioactif alkyl éthoxy sulfate vendu sous le nom d'ABEX JKB par la Société RHONE POULENC et 2,5 g de persulfate de potassium. On porte le mélange sous agitation rapide à une

50 température de 80°C.

On prépare en parallèle les deux solutions dites « coulées » S₁ et S₂ suivantes :

coulée S₁ (solution de monomères) :

- 55
- Méthacrylate de méthyle 1820 g
 - Acide méthacrylique 100 g
 - Diméthacrylate d'éthylène glycol (réticulant) 80g

EP 0 864 316 A1

coulée S₂ :

- Eau permutée 5000 g
- ABEX JKB 160 g
- 5 - Persulfate de potassium 7,5 g

Lorsque la solution aqueuse dans le réacteur est parvenue à 80°C, on ajoute 10% de la solution S₁ et on laisse réagir 15 minutes. On coule alors pendant une durée de 4 heures, avec un débit constant et simultanément le reste de la solution S₁ et la solution S₂. A la fin des deux ajouts simultanés, on élève la température du milieu réactionnel

10 à 85°C et on maintient à cette température pendant 30 minutes.

On laisse refroidir à température ambiante sous agitation. On filtre sur toile de nylon.

On obtient une dispersion de particules de polymère présentant les caractéristiques suivantes :

- Taille moyenne des particules : 110 nm
- 15 - Polydispersité en taille de particules mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière avec un appareil du type COULTER N4 SD : < 0,1.
- Extrait sec en étuve ventilée à 80°C jusqu'à poids constant : 27%.
- indice de réfraction $n_2 = 1,49$.

20 EXEMPLE DE PREPARATION B :**Préparation d'une dispersion de particules de polystyrène réticulé non-filmifiables**

25 Dans un réacteur cylindrique de 1 litre avec agitation centrale, réfrigérant, thermomètre et barbotage d'azote, on introduit les réactifs suivants :

- Styène 98 g
- Divinylbenzène (réticulant) 2 g
- Nonylphénol polyoxyéthyléné à 25 OE vendu sous le nom AD 33 par SEPPIC 0,0735 g M.A.
- 30 - Persulfate de potassium 0,175 g
- Eau permutée 70 g

On réalise d'abord la solution aqueuse avec l'eau, le tensioactif et le réticulant sous agitation et barbotage d'azote puis on ajoute le monomère. On règle l'agitation à 300 tours/min. On chauffe le milieu réactionnel à 72°C et on maintient

35 à cette température pendant 6 heures. On élève ensuite la température à 85°C pendant 1 heure. On ramène à température et on filtre sur tamis.

On obtient une dispersion de particules de polymère présentant les caractéristiques suivantes :

- Taille moyenne des particules : 60 nm
- 40 - Polydispersité en taille de particules mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière avec un appareil du type COULTER N4 SD : < 0,1.
- Extrait sec en étuve ventilée à 80°C jusqu'à poids constant : 27%.
- indice de réfraction $n_2 = 1,59$.

45 EXEMPLES COMPARATIFS DE FORMULATIONS SOLAIRES

On prépare les cinq émulsions huile-dans-eau suivantes 1 à 5 :

EMULSION SOLAIRE 1 (Invention)

50

- Latex polyacrylique selon l'exemple A ($n_2 = 1,49$) 10% en poids (*M.A.)
- Huile de ricin ($n_1 = 1,48$) 20 % en poids
- Acide 4-(4,7,7-triméthyl-3-oxo-bicyclo-[2.2.1]-hept-2-ylidèneméthyl) benzène sulfonique vendu sous le nom MEXORYL SL par CHIMEX en solution aqueuse à 50 % dont le pH est ajusté à 7 par la triéthanolamine (Filtre UV
- 55 hydrosoluble) 10% en poids
- Tensioactif polyoxyéthyléné et polyoxypropyléné vendu sous le nom SYMPERONIC PE/P85 par ICI AMERICAS 5 % en poids
- Eau 55 % en poids

EP 0 864 316 A1

(*) M.A. = matière active

EMULSION SOLAIRE 2 (Hors invention)

- 5 - Latex polystyrène selon l'exemple B ($n_2 = 1,59$) 10% en poids (M.A.)
 - Huile de ricin ($n_1 = 1,48$) 20 % en poids
 - Acide 4-(4,7,7-triméthyl-3-oxo-bicyclo-[2.2.1]-hept-2-ylidène-méthyl) benzène sulfonique vendu sous le nom MEXORYL SL par CHIMEX en solution aqueuse à 50 % dont le pH est ajusté à 7 par la triéthanolamine (Filtre UV hydrosoluble) 10% en poids
 10 - Tensioactif polyoxyéthyléné et polyoxypropyléné vendu sous le nom SYMPERONIC PE/P85 par ICI AMERICAS 5 % en poids
 - Eau 55 % en poids

EMULSION SOLAIRE 3 (Hors invention)

- 15 - Latex polystyrène selon l'exemple B ($n_2 = 1,59$) 10% en poids (M.A.)
 - Adipate de diisopropyle ($n_1 = 1,423$) 20 % en poids
 - Acide 4-(4,7,7-triméthyl-3-oxo-bicyclo-[2.2.1]-hept-2-ylidène-méthyl) benzène sulfonique vendu sous le nom MEXORYL SL par CHIMEX en solution aqueuse à 50% dont le pH est ajusté à 7 par la triéthanolamine (Filtre UV hydrosoluble) 10% en poids
 20 - Tensio-actif polyoxyéthyléné et polyoxypropyléné vendu sous le nom SYMPERONIC PE/P85 par ICI AMERICAS 5 % en poids
 - Eau 55 % en poids

EMULSION SOLAIRE 4 sans latex (Hors invention)

- 25 - Huile de ricin ($n_1 = 1,48$) 20 % en poids
 - Acide 4-(4,7,7-triméthyl-3-oxo-bicyclo-[2.2.1]-hept-2-ylidène-méthyl) benzène sulfonique vendu sous le nom MEXORYL SL par CHIMEX en solution aqueuse à 50% dont le pH est ajusté à 7 par la triéthanolamine (Filtre UV hydrosoluble) 10% en poids
 30 - Tensio-actif polyoxyéthyléné et polyoxypropyléné vendu sous le nom SYMPERONIC PE/P85 par ICI AMERICAS 5 % en poids
 - Eau 65 % en poids

EMULSION 5 sans filtre UV (Hors invention)

- 35 - Latex polyacrylique selon l'exemple A ($n_2 = 1,49$) 10% en poids (M.A.)
 - Adipate de diisopropyle ($n_1 = 1,423$) 20 % en poids
 - Tensioactif polyoxyéthyléné et polyoxypropyléné vendu sous le nom SYMPERONIC PE/P85 par ICI AMERICAS 5 % en poids
 40 - Eau 65 % en poids

Mode de préparation des émulsions 1 à 3 et 5

- 45 Dans un flacon à vis de 30 ml, le tensioactif est dispersé à température ambiante dans l'eau en présence du filtre UV hydrosoluble. L'huile est chauffée à 70°C puis versée dans la phase aqueuse. On agite à 70°C les constituants présents dans le mélange obtenu au moyen d'un dispositif d'agitation mécanique pendant 5 minutes à 18000 tours/minute. On laisse ensuite revenir l'émulsion à température ambiante. Celle-ci est ensuite traitée aux ultra-sons. On alterne pulsion et arrêt chaque seconde pendant 10 minutes. On ajoute le latex, à température ambiante, à la fin de
 50 la préparation de l'émulsion, puis on homogénéise le tout avec un appareil d'homogénéisation du type VORTEX.

TESTS SUR LE FACTEUR DE PROTECTION SOLAIRE**a) Principe général :**

55

On détermine le facteur de protection de la peau vis à vis des rayonnements UV relatif à chacune des émulsions 1 à 5 telles que définies ci-dessus selon la méthode et l'appareillage décrits dans la demande de brevet français publiée FR-A-2 719 989.

EP 0 864 316 A1

Selon cette méthode, l'enregistrement du spectre s'effectue in vivo par réflexion. Quelle que soit la lumière incidente sur la peau, une partie est réfléchiée spéculairement par la surface dans toutes les directions de l'espace et ne contient aucune information spectrale ; une autre partie pénètre dans la peau, est diffusée sur les structures internes et en ressort de façon isotrope. Cette énergie contient l'information spectrale des couches traversées et en particulier de la formulation filtrante appliquée à la surface. C'est cette énergie qu'il faut sélectionner et mesurer. On utilise la lumière polarisée.

La lumière incidente $E(\lambda)$ est polarisée dans le plan d'incidence, la lumière diffusée $ED(\lambda)$ est mesurée perpendiculairement à la surface de la peau à la sortie d'un polarisateur perpendiculaire au plan d'incidence et la lumière réfléchiée $ER(\lambda)$ est mesurée à la sortie d'un polarisateur parallèle par rapport au plan d'incidence. On détermine alors un spectre d'absorbance de la peau appelé «spectre de pseudo-brillance» par le rapport $ER(\lambda)/ED(\lambda)$.

L'appareillage est constitué d'une lampe XENON suivie d'un monochromateur qui est couplé à une fibre optique rentrant dans la sonde de mesure. De cette sonde, sortent deux fibres optiques conduisant respectivement la lumière diffusée et la lumière réfléchiée vers des photomultiplicateurs et leur électronique associée. L'appareillage est piloté par un ordinateur.

On calcule le facteur de protection de chaque composition solaire selon la formule suivante :

$$I = \sum_i \alpha_i DB_i K_i$$

où α_i désigne le coefficient d'efficacité érythémale selon la norme de COLIPA dans l'intervalle de longueurs d'onde i donné ; DB_i est la variation de pseudo-brillance dans l'intervalle de longueurs d'onde i donné et K_i est le facteur correctif permettant de convertir le spectre de la lampe utilisée en spectre solaire dans l'intervalle de longueur d'onde i donné.

Les coefficients α_i et K_i sont bien connus de la littérature relative aux filtres solaires et sont décrits notamment dans l'article «A comparison of vivo and in vitro testing of sunscreen formula » dans Photochem et Photobiol, 1978, vol 29 pp 559-566 et dans le fascicule « SPF test methods » janvier 1984 du COLIPA.

Le facteur de protection I ainsi obtenu peut être comparé à l'indice de protection (SPF : Sun Protection Factor) qui est couramment affecté aux produits solaires commercialisés.

b) Protocole expérimental :

Les mesures sont effectuées sur l'avant-bras face interne d'un groupe de personnes. Deux zones de mesure sont définies sur chaque bras et délimitées de manière précise à l'aide des électrodes nécessaires au maintien et au repositionnement de la sonde.

Chacune des émulsions 1 à 5 telles que décrites plus haut est appliquée sur chaque zone à raison de 2 mg/cm² à l'aide d'une micropipette GILSON (48 µl pour 48 cm²). Avant chaque application, le produit à tester est réhomogénéisé par agitation mécanique.

L'intervalle i de longueurs d'onde utilisé est 280-400 nm. Les mesures de spectre de brillance sont effectuées dans ledit domaine par pas de 5 nm. Elles sont réalisées avant application et 15 minutes après application afin de diminuer les fluctuations des résultats obtenus. Les séances de mesures sont espacées d'au moins 48 heures afin de retrouver une peau sans aucune trace résiduelle de produit.

Tous les produits solaires ont été testés sur le même groupe d'individus afin que les résultats obtenus ne soient pas affectés par d'éventuels effets individuels.

On calcule pour chaque émulsion 1 à 5, le facteur I de protection solaire moyen sur le groupe de personnes testées. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

Emulsion testée	Indice de réfraction n_1 du latex utilisé	Indice de réfraction n_2 de la phase grasse	$ n_2 - n_1 $	Facteur de protection solaire moyen $\sum_i \alpha_i DB_i K_i$
1 (invention)	1,49	1,48	0,01	1 78
2 (hors invention)	1,59	1,48	0,11	22
3 (hors invention)	1,59	1,42	0,17	27
4 sans latex (hors invention)	-	1,48	-	23
5 sans filtre UV (hors invention)	1,49	1,42	0,01	2,6

EP 0 864 316 A1

Ces résultats montrent que l'émulsion solaire 1 selon l'invention contenant un latex d'indice de réfraction n_1 et une phase grasse d'indice de réfraction n_2 choisis de telle sorte que $|n_2 - n_1| \leq 0,07$ (ie : 0,01) présente un facteur de protection solaire moyen considérablement plus élevé que celui des émulsions solaires 2 et 3 contenant un latex et une phase grasse tels que $|n_2 - n_1|$ est respectivement égal à 0,11 et 0,17.

Ces résultats montrent également que les émulsions solaires 2 et 3 contenant un latex et une phase grasse tels que $|n_2 - n_1|$ est égal à respectivement 0,11 et 0,17 présentent des facteurs de protection solaire moyens qui sont équivalents à celui de l'émulsion solaire 4 ne comportant pas de latex. Autrement dit, les associations latex /phase grasse utilisées dans les émulsions 2 et 3 ne permettent pas d'augmenter le facteur de protection solaire d'une émulsion à base d'un filtre UV hydrosoluble.

Ces résultats montrent enfin que l'association latex /phase grasse conforme à l'invention utilisée dans une émulsion ne contenant pas de filtre UV hydrosoluble n'a pratiquement aucun effet d'absorption des radiations UV.

Revendications

1. Composition cosmétique ou dermatologique contenant au moins une phase grasse, une phase aqueuse, un système filtrant les radiations UV hydrosoluble et des particules de polymère non-filmogène, caractérisée par le fait que ladite phase grasse ayant un indice de réfraction n_1 et lesdites particules de polymère non-filmogène ayant un indice de réfraction n_2 sont choisies de telle sorte que :

$$|n_2 - n_1| \leq 0,07.$$

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère non-filmogène est sous forme de particules en dispersion dans un milieu aqueux et/ou organique.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère non-filmogène est choisi parmi les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle éventuellement modifiés choisis de telle sorte que $|n_2 - n_1| \leq 0,07$.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le polymère non-filmogène est choisi parmi les polyesters, les polyesteramides, les alkydes, les polyacryliques, les polyvinyliques, les polyuréthanes, les polystyrènes, les polymères carbohydratés naturels ou modifiés et leurs dérivés, les protéines naturelles ou naturelles modifiées telles que les protéines globulaires naturelles ou naturelles modifiées, seuls ou en mélange.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le polymère non-filmogène est réticulé.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère non-filmogène est sous forme de dispersion aqueuse, hydroalcoolique, alcoolique ou de dispersion dans une phase grasse.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les particules de polymère non-filmogène dispersées ont une taille allant de 3 à 700 nm et plus préférentiellement de 10 à 350 nm.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère non-filmogène est présent à raison de 0,5 à 30% en poids en matière sèche et plus particulièrement de 2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les systèmes filtres UV hydrophiles sont choisis dans le groupe constitué par l'acide para-aminobenzoïque et ses sels, l'acide anthranilique et ses sels, l'acide salicylique et ses sels, les dérivés de l'acide cinnamique et ses sels, les dérivés sulfoniques de benz-x-azole et leurs sels, les dérivés sulfoniques du benzophénone et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzylidène camphre et leurs sels, les dérivés de benzylidène camphre substitués par une amine quaternaire et leurs sels, les dérivés des acides phthalidène-camphosulfoniques et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzotriazole, les nanoparticules d'oxydes minéraux traitées en surface pour être hydrophiles, les polymères hydrophiles présentant, en outre et de par leur nature chimique, des propriétés de photoprotection contre le rayonnement UV leurs mélanges.

EP 0 864 316 A1

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le système filtre UV hydrosoluble est présent à des concentrations variant de préférence de 0,1 à 30% en poids, plus particulièrement de 0,5 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la phase grasse comporte une ou plusieurs huiles choisies dans le groupe constitué par:

- les huiles minérales ;
- les huiles hydrocarbonées comportant des noyaux aromatiques
- 10 - les esters polyglycérolis ;
- les huiles d'origine animale ;
- les huiles d'origine végétale ;
- les huiles synthétiques ;
- les huiles fluorées et perfluorées ;
- 15 - les esters d'acides gras ;
- les alcools gras ;
- les silicones volatiles ou non-volatiles, linéaires, ramifiées ou cycliques, organomodifiées ou non.

20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit pour le soin ; comme produit de maquillage; comme produit capillaire rincé ou non-rincé.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit pour la protection des matières kératiniques contre les rayonnement UV et en particulier de la peau.

25 15. Procédé de protection cosmétique des matières kératiniques humaines en particulier de la peau contre les rayonnements UV, consistant à appliquer une quantité efficace d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 sur le support kératinique.

30

35

40

45

50

55

EP 0 864 316 A1

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 40 0439

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	WO 95 09895 A (KAO CORP ; OSHIMA KENTARO (JP); NISHIMURA TORU (JP); IMAIZUMI YOSHI) 13 avril 1995 * revendications 1,8-10,12,13,20,21 * * page 20, ligne 26 - page 21, ligne 6 * * page 47, ligne 12 - page 51, ligne 6; exemples 10-12 *	1,9,12,14,15	A61K7/42 A61K7/06
A	EP 0 503 922 A (MAX FACTOR KK) 16 septembre 1992 * page 2, ligne 54 - page 3, ligne 38 * * page 3, ligne 52 - page 4, ligne 18 * * page 4, ligne 51 - page 5, ligne 5 *	1,4,9,14,15	
D,A	EP 0 681 830 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 15 novembre 1995 * page 3, ligne 10 - page 4, ligne 53 *	1-4,6,7,9,12,14,15	
A	EP 0 268 938 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1 juin 1988 * page 2, ligne 1 - ligne 9 * * page 2, ligne 36 - ligne 38 * * page 3, ligne 19 - ligne 22 * * page 5, ligne 20 - ligne 25 *	1,3,4,13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.8) A61K
A	EP 0 755 670 A (L'OREAL) 29 janvier 1997		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 18 juin 1998	Examineur McConnell, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons S : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C02)